

二光子分光法によるCuCl結晶の励起子及び励起子分子に関する研究

著者	三田 常義
号	650
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/24249

氏名・（本籍） ^み三 ^た出 ^{つね}常 ^{よし}義

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 理博第 6 5 0 号

学位授与年月日 昭和 5 5 年 3 月 2 5 日

学位授与の要件 学位規則第 5 条第 1 項該当

研 究 科 専 攻 東北大学大学院理学研究科
（博士課程）物理学専攻

学位論文題目 二光子分光法によるCuCl 結晶の励起子及び励起子
分子に関する研究

論文審査委員 （主査）
教 授 上 田 正 康 教 授 森 田 章
教 授 仁 科 雄一郎

論 文 目 次

I 序 論

II 本 論

- II - 1（第 1 部） 二光子励起による励起子分子発光と共鳴ラマン散乱
- II - 2（第 2 部） 励起子分子の二光子共鳴ラマン散乱とルミネッセンス
- II - 3（第 3 部） 二光子分光法による励起子及び励起子分子の空間分散の決定
- II - 4（第 4 部） オプティカルコンバージョンと励起子及び励起子分子のホールバーニ
ング分光

III 総 括

論文内容要旨

近年、低温において、半導体結晶を、強力なレーザー光を用いて、強く励起することにより得られる高密度励起状態下の様々の現象に興味をもたれているが、本研究は、このような強励起下の現象の一つとして励起子を高密度に作った場合に生成される、励起子分子にまつわる光学現象をいくつか調べたものである。励起子分子とは、励起子を水素原子に対応づけて考えるとすれば、水素分子に対応されるような、2個の励起子が結合した状態である。励起子分子の研究の初期には、単一波長のパルスレーザー（ N_2 -レーザー等）を用いて結晶を帯間励起することにより、自由電子正孔対から緩和してできた高密度の励起子が、さらに結合してできる励起子分子を調べるという方法であったが、励起子分子による二光子吸収が非常に大きな遷移確率を持つことが花村により理論的に予想¹⁾され、波長可変な色素レーザーを用いて実際に確認²⁾されるに及んで、詳しい解析ができるようになった。又、この二光子吸収の存在を確認することで、多くの結晶で励起子分子の存在が確認されるようになっていく。本研究に於ては、励起子分子の研究が最も詳しく行われてきたCuClについて、まず、この二光子励起下の励起子分子の発光機構について調べるところを最初のテーマとした。次にこの二光子励起を、波長の異なる2つのレーザー光を組み合わせで行ない、励起子ポラリトンの分散を利用して、波数の大きな領域に渡っての励起子分子と励起子の分散を求めた。最後に、励起子分子と励起子のあいだの誘導光遷移を利用して、励起子や励起子分子の分布の様子、又それらの緩和について調べた。

①二光子励起下の励起子分子発光（第1部、第2部）

励起子分子は、それを構成する2個の励起子のうち1つが崩壊して、あとに自由励起子1個を残して発光する。励起子が縦波型(L)及び横波型(T)に分裂しているため、発光は、縦波励起子を残す M_L 発光と横波励起子を残す M_T 発光の2つが現れる。帯間励起下では、励起子分子の熱分布を反映して、2~3 meVの幅をもつ比較的幅広い発光となるが、二光子励起下では、約0.3 meV程度に鋭い発光線となることが既に知られている。²⁾ この発光線の原因として、長沢等は励起子分子系がボース凝縮状態になっているためではないかと提案しているが、一方、励起に用いる色素レーザーを改良して単色性を良くして二光子励起を行ってみると鋭い発光線は（入射光エネルギー） $\times 2 -$ （発光エネルギー）=（励起子のエネルギー）という関係を満して、励起光エネルギー変化の2倍でエネルギー変化をすることがわかった。これは、励起子分子準位にはほぼ共鳴した入射2光子から励起子を反跳して発光する二光子共鳴ラマン散乱である。そこで、励起子分子を二光子励起したときの発光はこのラマン散乱によるものだけなのか、或は、本当に励起された励起子分子からの発光（ルミネッセンス）も存在するのかということが問題となる。このような共鳴励起下のラマン散乱過程と励起状態からのルミネッセンスの関係がどうなっているのかという問題は、最近、2次光学過程を理解する上の基礎的問題として盛んに議論されるよう

になっているものであり、この励起子分子の場合もその好例として興味が持たれるが、更に、二光子励起で作られる励起子分子はどのような分布になっているか、ボーズ凝縮は実現されているのか、又、励起子分子系の緩和はどのようなものか等励起子分子自体の問題としても興味が持たれる。二光子励起下のラマンとルミネッセンスの関係、又、ルミネッセンスをもたらす励起子分子の分布を調べるのが第1のテーマである。これを調べるため、まず色素レーザーの単色性を可能な限り高め（半値幅 0.05 meV）、又高分解能分光器（バンドパス 0.03 meV）を使用し、励起光が励起子分子準位にちょうど共鳴する前後の様子を詳しく調べた。もしもルミネッセンスが存在すれば、励起光が丁度共鳴する付近で、励起子分子準位特有のスペクトル幅を持つ発光が、励起光エネルギーを変化させても、位置を変えずに観測できることが予想される。Fig. 1 に M_L 発光についての観測結果を示す。この図からわかるように、入射光が丁度共鳴するごく近傍で、ラマン線とは幅の異なる発光線が位置を変えずに現れている。これがルミネッセンスと考えられる。次にこのルミネッセンスをもたらしている励起子分子の分布を調べた。二光子励起では、入射光の波数 (k_0) の2倍、 $2k_0$ の励起子分子が励起されるが、この励起子分子は緩和して k -空間で $2k_0$ を中心にある広がりを持った分布になると予想し、その広がりを調べるため、発光を入射光に対し前方、及び後方から観測した。又2光子を互いに反対方向から入射し、 $k=0$ に励起した場合の分布も調べた。その結果、 $k=2k_0$ 励起では、発光スペクトルに方向依存性が見られ、モデル計算との比較から $k=2k_0$ を中心に半径 $2.5k_0$ 程度に広がった分布であることがわかった。一方 $k=0$ 励起では、 $k=0$ を中心に半径約 $1.5k_0$ 程度と、 $2k_0$ 励起の場合よりやや広がりが小さいことがわかった。又、次の②で述べる方法で波数の大きな領域に二光子励起した場合のルミネッセンスも調べ、この場合は、励起された波数のところから低エネルギー側（波数の小さい方向）に向う緩和がみられ、分布はより広がっていることがわかった。

②励起子、励起子分子の空間分散の測定（第3部）

励起子分子による2光子吸収は、実は、結晶に入射した2個のボラリトンが、エネルギー、波数の保存則を満して、励起子分子状態を励起するというものである。そこでFig. 2 に示すように、振動数の異なる2つの光を組み合わせる2光子励起を行なう場合、1光子目 ω_1 を励起子の L-T Gap 領域とすることで波数の非常に大きな励起子ボラリトン(A)を経由した2光子励起が起る可能性が考えられる。これが観測にかかれば、通常の光による直接遷移ではほとんど測定不能な波数の大きな領域での励起子分子や励起子の性質について知ることができると思われる。しかし L-T Gap 領域は、反射率が非常に大きくなる、即ち光が結晶中に入りにくくなっているのに加え、入射した励起子ボラリトンも相当に激しいと予想される緩和のため、エネルギー、波数ともにぼけて広がってしまい、満足に観測できなくなることも考えられる。実験結果は、確かに、 ω_1 を L-T Gap 領域にするとこのような二光子励起は、弱くはなるが、しかし充分測定可能であることがわかった。そして、励起子、励起子分子の分散を、ブリルアンゾーンの $\frac{1}{5}$ 程度の領域まで

決定することができた。

最初は、 ω_1 を照射中に、プローブ用の弱い光を通しての吸収スペクトルとして、Fig. 2 A→Bの遷移を観測した。これは2つの方法で行ない、第1の方法ではプローブ光として、 ω_1 の照射によって結晶中に生成された熱分布した励起子分子の M_T 発光を利用した。A→B遷移は図からわかる通り、 M_T 発光領域にあるため、 M_T 発光の再吸収として観測にかかることが期待できるのである。このため発光は再吸収を受け易いように、長い励起部分を通ってきたものを観測した。その結果、期待どおり測定することができ、波数としては $15k_0$ 程度に及んだ。第2の方法では、プローブ光としてもう1台の色素レーザーを同時発振し、それを ω_1 を照射している部分を通して吸収スペクトルを測定するというもので、この際、プローブ光を、 ω_1 に対して同一方向から入射させた場合と、反対方向から入射させた場合の吸収の起る位置の違いもみた。この違いによって励起子分子の分散の様子を直接みることができる。この方法では $11k_0$ 程度まで測定できた。これら2つの方法で得られた ω_1 と吸収位置との関係から、励起子分子、励起子ともに放物線型の分散となっており、励起子分子の有効質量が横波励起子の2.3倍となっていることがわかった。

次に、このような波数の大きな二光子励起下の、励起子を反跳するラマン散乱を観測した。この場合も2台の色素レーザーを用いて行った。ラマン線は $k = 2k_0$ 励起の場合と同じく M_L^R , M_T^R の2本を観測することができた。入射光エネルギーとラマン線のエネルギーとの差を求めて、残される励起子のエネルギーが得られ、これによって縦波及び横波励起子の分散を決めることができた。二光子ラマン散乱の方向選択則によって、 M_L^R は入射光に対して 90° 方向から観測する場合のみ現れ、この位置では、 $k = 15k_0$ まで測定できた。これによって得られた励起子の分散は、縦波励起子の有効質量が $3.14m_0$ (m_0 は電子の質量)、横波励起子の有効質量が $2.3m_0$ という互いに異なったものとなりL-T分裂は波数の増大とともにかなり急激に減少することがわかった。一方後方散乱配置では、 M_T^R のみ観測にかかるが、この場合 $k = 25k_0$ ($1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, ブリルアンゾーンの $\frac{1}{5}$)までの横波励起子の分散、又、2つのレーザー光が励起子分子に共鳴する場合のエネルギーを求めて同じ波数領域までの励起子分子の分散が決定できた。Fig.3にそれを示す。 $k = 15k_0$ 。以上では放物線型からずれてくることもみられた。

③オプティカルコンバージョンと励起子及び励起子分子のホールバーニング分光

励起子分子(EM)、励起子(E_{XL} , E_{XT})間の誘導光遷移は、それらの分布の濃度 $\rho(EM)$, $\rho(E_{XL})$, $\rho(E_{XT})$ によって左右される。即ち、もし $\rho(EM) > \rho(E_{XT})$ の場合に M_T 発光のエネルギーに当る光をプローブ光として結晶に通せば、その光は $EM \rightarrow E_{XT}$ 誘導遷移により増幅されるはずであるし、 $\rho(E_{XT}) > \rho(EM)$ であれば、 $E_{XT} \rightarrow EM$ 遷移により吸収され则认为られる(オプティカルコンバージョン)。そこで、このプローブ光強度の結晶を通過することによる増減を調べることで、 $\rho(EM)$, $\rho(E_{XT})$ 等を調べることができる。励起光エネルギー

(ω_1) を色々変えて、 ρ を調べたところ、常に $\rho(\text{EM}) > \rho(E_{xL})$ であるが、 ω_1 が L-T Gap 領域になると $\rho(\text{EM}) > \rho(E_{xT})$ 、それ以外では $\rho(E_{xT}) > \rho(\text{EM})$ という結果を得た。次に、プローブ用に用いたレーザー光の強度を強くして、 ρ のうち特定の波数領域のみを増減させ、発光スペクトル、或いは、もう1つプローブ用として通した光の吸収スペクトルを調べた。(ホールバーニング分光) その結果、特定の波数領域の分布の増減は、寿命のあいだに熱分布に到るまでに広がってしまうということではなく、ある程度に狭い範囲にとどまるという結果を得た。以上のように3つのテーマについて一応の結論が得られた。

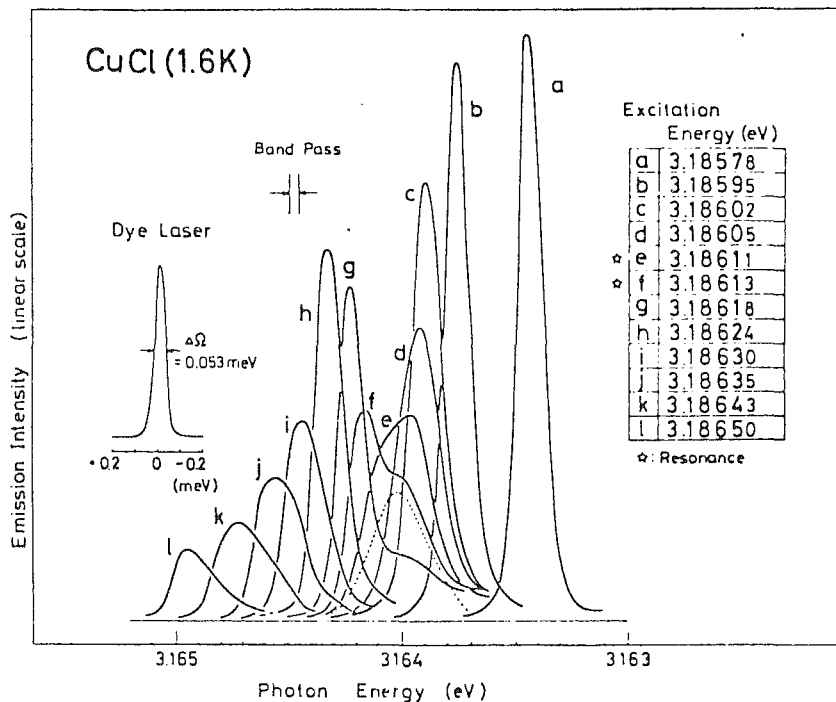


Fig. 1 励起光エネルギーを表に示したように変えた場合の M_L 発光

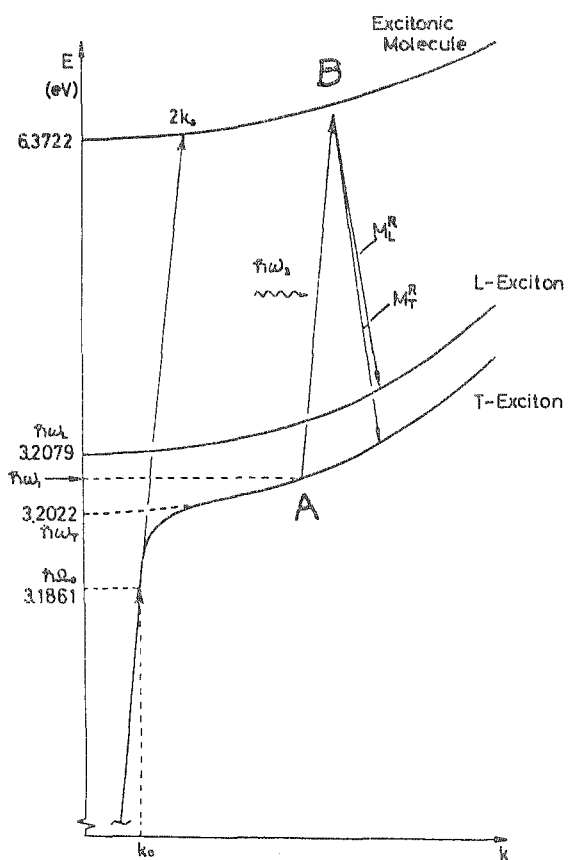
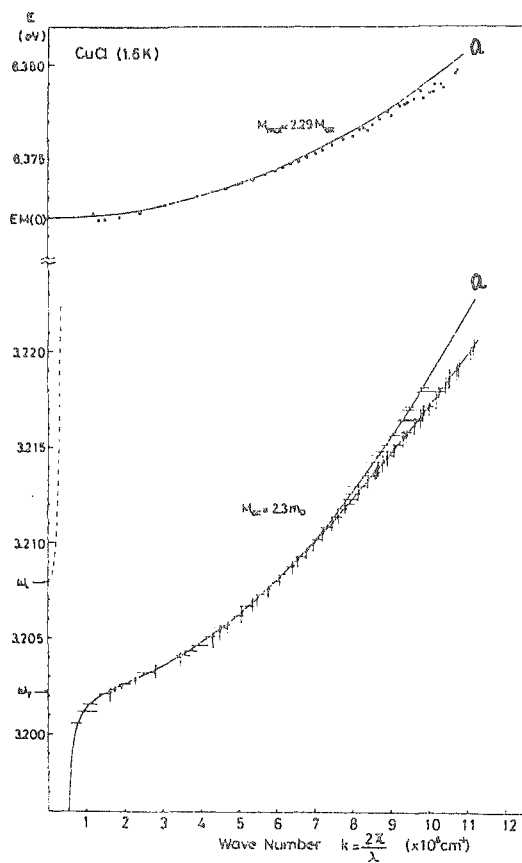


Fig. 2 波数の大きな励起子分子による
二光子吸収と二光子ラマン散乱

Fig. 3 励起子(T)及び励起子分子の分散
aは放物線を表わす。



論文審査の結果の要旨

二光子共鳴励起法を用いて行った、CuCl 結晶中の励起子分子及び励起子に関する研究で 4 部よりなる。第 1 部は、ラマン散乱と巨大二光子吸収についてのものである。励起子分子が大きな振動子強度をもつ二光子励起で直接に作られるとの理論的予想に対し、色素レーザー光をプローブ光とした 1.6 K での吸収測定によって、それを $3.186\text{ eV} = \hbar\Omega_0(k_0)$ に見出した。二光子吸収帯域の励起によって励起子分子を中間状態とし、縦波及び横波励起子を終状態とする二光子共鳴ラマン線 M_L^R , M_T^R を見出した。

第 2 部は共鳴励起下での二次光学過程がラマンかルミネッセンスかの問題に対し、CuCl の励起子分子系は恰好の研究対象であることが判り、そのため色素レーザー発振装置にすぐれた改良を加え、0.05 meV というせまいエネルギー幅のレーザー発振に成功し、共鳴附近での高分散散乱スペクトルをしらべた。その結果共鳴励起でのみラマンとルミネッセンスの共存があることを明らかにした。後方と前方散乱配置でのルミネッセンス帯 M_L^S , M_T^S の波形より、 $2k_0$ で作られた励起子分子は $2\sim 3k_0$ の半値幅のガウス分布で k -空間に緩和していることを示した。第 3 部は励起子分子、励起子の分散に関するもので、第一レーザー ω_1 によって結晶中に k の大きな ($3k_0\sim 15k_0$) 励起子を作り、それを中間状態として、第二のレーザー ω_2 によって、ほぼ同じ k の励起子分子を作るという方法であり、 ω_1 と ω_2 の関係から励起子分子の質量が横波励起子の 2.3 倍であることを決定した。 ω_2 励起に伴ってラマン散乱も見出され、これより残される縦波、横波励起子のエネルギーを k の関数として求め、それぞれの質量が自由電子の 3.17, 2.3 倍であると決定した。この質量の差は現在理論的予想を遥かに超えた大きいもので興味ある問題提起をしたわけである。第 4 部は、緩和に関するものである。 ω_1 及び ω_2 の二光子励起によって、特定の k をもつ励起子分子を選択的に励起したとき、熱平衡分布からの幅の広い発光帯上に附加的な狭い幅の発光が重なってみられた。又 ω_1 によって作られた、熱分布の励起子状態に ω_2 によって分布に穴があくことも見出された。これらの波形から夫々の系の緩和は可なりおそいものであることが示された。

以上本論文は多くのすぐれた発見を通じ励起子分子及び励起子の分散、二光子共鳴ラマンとルミネッセンスの関係、それぞれの系の緩和に関し重要な情報を与え、この方面に大きな寄与をしたもので博士論文として適当である。又提出者の学識と研究能力は今後独立して研究活動を行うに充分であると判断した。よって三田常義提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。